

公開特許公報

⑪特開昭 49-56713

⑬公開日 昭49.(1974) 6. 1

⑫特願昭 47-98607

⑭出願日 昭47(1972)10. 3

審査請求 未請求 (全5頁)

府内整理番号 ⑮日本分類

6946 46 | 116 A1

特 許 願

昭和47年10月3日

特許庁長官 三宅寺 大殿

1. 発明の名称 自然分解性感圧樹脂等材料
2. 発明者 東京都墨田区向島2丁目18番20号
萬能信甫
氏名 福嶋喜一
姓 岩後子

3. 特許出願人

郵便番号 112-□□

住所(場所) 東京都墨田区向島2丁目521番地

氏名(法人代表者) 株式会社
取締役社長 高橋重博

4.添付書類の目録

(1) 明細書 1通
(2) 附圖 1通
(3) 願書副本 1通
(4) () 1通



明細書

1. 発明の名称

自然分解性感圧樹脂等材料

2. 特許請求の範囲

(1)(イ) セラック樹脂を揮発性有機溶剤に溶解した溶液と(ロ)セラック樹脂を溶解しない不揮発性溶剤と着色剤。混合物を添加混合し、これを支持シート上に塗布乾燥してなる感圧樹脂材料

(2)(イ) セラック樹脂とセラック樹脂、軟質樹脂合上を揮発性有機溶剤に溶解した溶液と(ロ)セラック樹脂とセラック樹脂を溶解しない不揮発性溶剤と着色剤。混合物を添加混合し、これを支持シート上に塗布乾燥してなる感圧樹脂材料

(3)(イ) セラック樹脂と、ビニル樹脂、アクリル樹脂から選んだ少なくとも1つ。合成樹脂上を揮発性有機溶剤に溶解した溶液と(ロ)これらの樹脂を溶解しない不揮発性溶剤と着色剤との混合物を添加混合し、これを支持シート上に塗布乾燥してなる感圧樹脂材料

3. 発明の詳細な説明

本発明はセラック樹脂、揮発性有機溶剤溶液、セラックを溶解しない不揮発性溶剤と着色剤、混合物を添加混合し、この配合物を支持シート上に塗布乾燥して得た感圧樹脂材料に関するものである。本発明の感圧樹脂材料はセラック樹脂で構成された多孔性の小孔を有する多孔構造。塗膜。小孔中に、着色剤を含んだ不揮発性溶剤が内蔵され、その構造の感圧樹脂層が支持シート上に設けられるものである。

従来ワックスやビニル樹脂などを用いた感圧樹脂材料が知られておりが、以下にも欠点が多く満足できないものではあるが、たゞ、例えばワックスを使用したもののは使用寿命が短く、耐久性があまりに悪い、一方ビニル樹脂などを用いるものは、配合する軟化剤や溶剤成分、樹脂層の発汗が防止できず、保存中に樹脂材料が堅着してしまう、たり、樹脂層を汚したり、取扱中に手指等を汚すことが多い。一方支持体シートには主として紙が用いられておりが従事如きれりのビニル樹脂類を用いた感圧樹脂層はいずれも堅着層と紙の密

なわれオーフの物質であります。

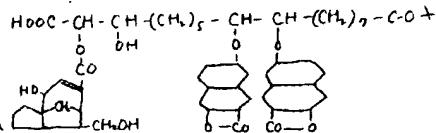
本発明の構成を次に説明す。

(1) 感光層であること

セラック樹脂は天然樹脂であり全く毒性が無く、飲食物に添加したり或は飲食物の包装材料とする際には使用されることはあり、ナラセラック樹脂は自然界に放置すると自然に分解し環境汚染を引き起すものでない。更に焼却処理に際しても水と炭酸ガスの発生のみである。従つて本発明の感圧複写紙は無公害である。

(2) 溶け方など

セラック樹脂は次に示す構造である。



その構成はアリエニケン酸2モル、シエローハイ酸2モル、セラック樹脂酸4モルから成る。これら3種あわせての縮合物には無極性構造部分と極性構造部分とを含む。従つて、伸縮性、彈性に富み可塑性が大なるため、保存中や取扱中に多孔構造が壊れてしまふことはない。

(5) 耐久性であること

本発明の感圧複写紙は重圧により多孔構造が変形し小孔中の着色料がこじみ出でて複写が行なわれるが、上述の(4)に示した如く硬度、彈性、伸縮性等の好適な性質により重圧で永久変形はせず、圧力が除去されると原形に復し余分の着色料を吸収する。この反覆くり返し屈曲抵抗性はビニル樹脂などよりセラック樹脂の方が優れている。そのため使用寿命が非常に長い。

(6) 保存寿命の長さこと

従来の感圧複写紙は保存中にビニル樹脂類が分解、樹かきなどにより変質することが多いが、セラック樹脂は保存中に変質せず感圧複写紙の変質も止られる。

以上の如く本発明によれば感圧複写紙は優れた樹脂を有しているが、更に本発明には特許請求。

着色がよく保存中に剥離を生ずる事がない。更に重大な問題は使用後の廃棄である。感圧複写紙は着色料を大量に含んでいたり使用後草木等で焼かれたりでは環境を汚染し、これが公害を引き起すが、使用量の増大下伴い公害の最大原因の二つともなりうる。これはビニル樹脂が焼かれつけ有毒ガスが発生し、感圧紙は自然界に放置されたのち分解されないことに因る。しかも感圧紙に配合する可塑剤、安定剤などいずれも有毒である。感圧紙の使用時に多少の下さらも健康炎を起しそうしている。

本発明は、特殊の樹脂を使用し特定の構造の複写層を形成することによつて上述の問題を解決したものである。

本発明以前は、机くセラック樹脂を用いて成した多孔構造の塗膜の樹脂部にセラック樹脂と相溶しない不揮発性液体が充満しておらず、このまま不揮発性液体中に着色料が溶解なし分散して含まれておる。使用時、重圧によつてセラック樹脂の塗膜の小孔から着色料がこじみ出し、複写が行なわれる。

性、無極性の双方の性質を有しておりアルカリ性物質に対しても無極性物質に対する適度な親和性を示す特性を有している。それ故本発明で使用する着色料のキヤッパーであるセラック樹脂を溶解しない不揮発性液体に対しても相溶はしないが適度な親和性を示すため、セラック樹脂膜の小孔に充填された不揮発性液体が保存中に自然にこじみ出す現象は全く生じない。これはセラック樹脂の特殊な性質によりもたらされたものでビニル樹脂類では絶対に生じ得ない結果である。

(3) 剥離がないこと

セラック樹脂は工芸、機械性等を有しており強度とともに彈性が保たれて良好である。セラック樹脂の塗膜は紙からの剥離を生じない。この性質はセラック樹脂で形成した多孔構造の塗膜においても充分發揮される。本発明の感圧複写紙においては着色層の剥離は全くない。

(4) 活潑がないこと

セラック樹脂で形成した多孔構造体はビニル樹脂類よりも、かたくの膜を有するよりも柔軟。

特開昭49-56713(3)

範囲第2項に電子線記載した如くの性質を改質せられたもの。

特許請求の範囲第2項の範囲について説明する。セラック樹脂は分子量1,000~3,000の純樹脂であり、²軟化点が高く、かがりの硬度を有し、もうく、ジエカルエーテル等の他の非極性溶媒に極めて難溶の硬質樹脂部分と、その分子量が300~1,000で、セラック樹脂構成膜の混合物と重合度の低い他の純樹脂等の混合物で、常温においても粘稠性を有し、セラック樹脂¹⁰の可塑化成分であり、ジエカルエーテル、トルエン等に可溶である軟質樹脂部分とからなる。¹¹

硬質樹脂部分と軟質樹脂部分は更に次の如き性質の差異を有する。即ち融点に於て50~70(硬質樹脂部分)、100~110(軟質樹脂部分)¹²、エスチル酸に於て160~170(硬質樹脂部分)100~120(軟質樹脂部分)、ビドロキシル酸に於て220~250(硬質樹脂部分)¹³、110~120(軟質樹脂部分)、ヨウ素面に於て~~10~15~~¹⁴10~15(硬質樹脂部分)±¹⁵。

以下、好適には10%部以下である。

特許請求の範囲第2項の範囲内、セラック樹脂にビニル樹脂やアクリル樹脂を配合することによりセラック樹脂の塗膜の性質を改質するものである。セラック樹脂に合成樹脂を加えるとセラック樹脂の性質を広い範囲でわたって変化させることが可能である。合成樹脂の使用割合はセラック樹脂100部に対し合成樹脂5部以下が好適である。種々の用途の感圧複写材料に適合して得るもののがこれによって得られる。勿論この場合に日本書の問題が考えられるが従来の合成樹脂主体の複写材料と異なり、セラック樹脂を主体にしており合成樹脂の使用量が少ないので感圧複写材料は自然放置により大部分が分解してしまい公害の心配はない。

本発明で使用する不揮発性液体は、主として綿葉油、リナレ油、植物油や動物油であるが、餌油、セラック¹⁶化物、アロゼレン、アリコールなども使用できる。

本発明で使用する着色料は主としてカーボン。

~60(軟質樹脂部分)、分子量に於て2、6.9×10⁻²¹(硬質樹脂部分)0.97×10⁻²¹(軟質樹脂部分)、9イオールモーテントに於て7.4±(硬質樹脂部分)4.61(軟質樹脂部分)等である。もしエニルエーテルの部分に好適に分散すればこれは本発明者がはじめて発明したことであり、すでに特許出願中であるが、分散法の一例を示すとセラック100gを微粉碎しジエカルエーテル40.0mlで抽出し抽出液を20mmHgの減圧下で蒸発しジエカルエーテルを除き瓶詰めし生物20gを得る。この軟質樹脂部分はセラック樹脂に可塑性を失えるものでありセラック樹脂で形成する感圧複写紙の多孔構造の性質を改質するものである。軟質樹脂部分を配合することにより硬度が若干となるが複写紙の耐久力が改善される。従って汚れと耐久力をバランスさせることにより汚れがなく耐久性の大きい非常に優れた感圧複写材料が得られる。セラック樹脂と軟質樹脂部分の割合は広い範囲で變化できるが、セラック樹脂100部に対し軟質樹脂部分は14部。

ブラックであるが甜菜、レーキレッド等の顔料も使用できる。またアルカリアツマリ、コンゴーレッド、アリクサントバレンゾグリーン、クリソフェン等の顔料も使用できる。

本発明で使用する溶剤はセラック樹脂と不揮発性液体の双方を溶解するものが望ましいが、それは単独でもよく混合溶剤を用ひても良い。溶剤を例示すれば、酢酸エチル、エチルアルコール、トルエン、ベンゼン、メチルアルコール等である。本発明で使用する合成樹脂は、ビニル樹脂、アクリル樹脂などが良くまとまる。ポリビニルブチラ、ル、ポリ酢酸ビニル、環化ビニル酢酸ビニル共重合物、酢酸ビニルエチレン共重合物、ポリオキシメタクリレートなどである。

本発明の感圧複写材料の製造につれて次に説明する。セラック樹脂を溶剤に溶解し、これに着色料と不揮発性液体の混合物を加えてよく混合しこの混合液を支持体に塗布し乾燥する。溶剤が揮散するとセラック樹脂塗膜に発生した小孔中に

不揮発性液体が充填した構造の塗膜が得られるものである。

次に本発明の実施例について説明する。

実施例 1

(樹脂分) セラック	14.7	重量%
(不揮発液体分) 錦実油	16.3	%
(顔料) カーボンブラック	5.4	%
(溶剤) 酢酸エチル	32.9	%
(溶剤) エチルアルコール	31.7	%

実施例 2

(樹脂分) セラック	9.8	重量%
(不揮発液体分) ハオレ油	11.8	%
(顔料) カーボンブラック	4.9	%
(溶剤) アルカリブルー	2.0	%
(溶剤) 酢酸エチル	37.3	%
(溶剤) エチルアルコール	34.3	%

実施例 3

(樹脂分) セラック	9.8	重量%
(不揮発液体分) 錦実油	11.3	%
(不揮発液体分) セラックアクリル化物	0.0	0.0%

(顔料) カーボンブラック	5.0	%
(溶剤) 酢酸エチル	37.6	%
(溶剤) エチルアルコール	29.6	%

実施例 7

(樹脂分) セラック	5.1	重量%
(樹脂分) セラック軟質樹脂部分	7.0	%
(不揮発液体分) ハオレ油	11.6	%
(顔料) 赤青	5.6	%
(溶剤) ブルエン	39.3	%
(溶剤) エチルアルコール	31.4	%

実施例 8

(樹脂分) セラック	6.5	重量%
(樹脂分) セラック軟質樹脂部分	9.0	%
(不揮発液体分) 糖油	16.8	%
(顔料) レーキレット	6.4	%
(溶剤) 酢酸エチル	35.5	%
(溶剤) エチルアルコール	25.8	%

実施例 9

(樹脂分) セラック	12.5	重量%
(樹脂分) ポリビニルアクリル	2.4	%

(顔料) カーボンブラック	3.8	%
(溶剤) 酢酸エチル	37.3	%
(溶剤) エチルアルコール	28.9	%

(樹脂分) セラック	14.6	重量%
(不揮発液体分) 楠油	14.5	%
(顔料) カーボンブラック	4.8	%
(溶剤) 酢酸エチル	35.3	%
(溶剤) エチルアルコール	30.9	%

(樹脂分) セラック	11.3	重量%
(不揮発液体分) 鉛油	15.4	%
(顔料) カーボンブラック	4.3	%
(溶剤) トルエン	36.0	%
(溶剤) エチルアルコール	33.0	%

(樹脂分) セラック	5.1	重量%
(不揮発液体分) 錦実油	14.9	%
(不揮発液体分) 錦実油	13.0	%
(顔料) カーボンブラック	5.1	%
(溶剤) 酢酸エチル	39.5	%
(溶剤) エチルアルコール	30.8	%

(樹脂分) セラック	10.8	重量%
(樹脂分) ポリ酢酸ビニル	3.3	%
(不揮発液体分) フロセレングリコール	2.2	%
(不揮発液体分) 錦実油	16.2	%
(顔料) カーボンブラック	5.4	%

(樹脂分) セラック	10.0	重量%
(樹脂分) ポリ酢酸ビニル	3.3	%
(不揮発液体分) ポリセレングリコール	2.2	%
(不揮発液体分) 錦実油	16.2	%
(顔料) カーボンブラック	5.4	%

(樹脂分) セラック	10.0	重量%
(樹脂分) 塩化ビニル酢酸ビニル共重合物	5.9	%
(不揮発液体分) 錦実油	15.6	%
(顔料) カーボンブラック	5.9	%

溶剤) エチルアルコール 29.5 %
実施例 1/2

(樹脂分) セラック 7.7 重量%
(樹脂分) 酸酸ビニルエチレン共重合物 2.5 %

(不揮発液体分) ハオレ油 4.4 %

(不揮発液体分) 柑油 10.9 %

(顔料) カーボンブラック 5.5 %

(溶剤) 酸酸エチル 33.9 %

(溶剤) エチルアルコール 31.6 %

実施例 1～実施例 13 の各々をそれぞれ基礎シートに塗布したもの(感圧複写紙)について次
に如き耐久力試験を行った。先端の半径約 0.
2 mm の鉛筆を用いて荷重 65 g の力で複写用紙
をすくいながら複写紙の同一部分で 1 秒間走線。
% - 11 位に引いて色濃度が使用可能でなくなりまでの
回数を数えた。この試験に於くいすれも 10 ~
15 回の範囲で使用可能であった。

実施者人 増山化成株式会社
技術部長 高橋吉郎

10

実施例 1/3

(樹脂分) セラック 12.1 重量%

(樹脂分) ポリメチルメタクリレート 2.2 %

(不揮発液体分) 柑油 16.5 %

(顔料) カーボンブラック 5.5 %

(溶剤) 酸酸エチル 16.5 %

(溶剤) トルエン 16.4 %

(溶剤) エチルアルコール 30.8 %

耐久力試験

0.20

15

0.20